

CH 659 082 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 659 082 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 11 D 7/04  
C 11 D 7/22  
C 11 D 7/54  
C 11 D 3/60

// (C 11 D 3/60, 3:04, 3:16, 3:395)

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳① Gesuchsnummer: 1780/84

㉔② Anmeldungsdatum: 09.04.1984

㉔④ Patent erteilt: 31.12.1986

㉔⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 31.12.1986

㉔⑦③ Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

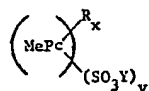
㉔⑦② Erfinder:  
Eckhardt, Claude, Dr., Riedisheim (FR)  
Will, Hanspeter, Frenkendorf

㉔⑤④ Waschpulveradditive in Form von Speckles.

- ㉔⑤⑦ Waschpulveradditive in Form von Speckles, die
- (a) einen oder mehrere, zum Bleichen bzw. Flecken-entfernen dienende(n) Wirkstoff(e) oder/und zur Verbesserung der Bleichwirkung dieser Wirkstoffe geeignete Substanz(en),
  - (b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) anorganische(s) Carbonat(e) und
  - (c) eine oder mehrere, bei Raumtemperatur feste Säure(n) oder saure Salze enthalten,
- sowie derartige Speckles enthaltende Waschpulver.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Waschpulveradditive in Form von Speckles, die
  - a) einen oder mehrere, zum Bleichen bzw. Fleckentfernen dienende(n) Wirkstoff(e) oder/und zur Verbesserung der Bleichwirkung dieser Wirkstoffe geeignete Substanz(en),
  - b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) anorganische(s) Carbonat(e) und
  - c) eine oder mehrere, bei Raumtemperatur feste Säure(n) oder saure Salze enthalten.
2. Waschpulveradditive nach Anspruch 1, die als Komponente (a) Perverbindungen, chlospendende Verbindungen, Chlorite, Bleichaktivatoren, Photobleichmittel, Enzyme oder Kombinationen von mehreren dieser Substanzen enthalten.
3. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 und 2, die als Komponente (a) ein anorganisches Peroxid wie ein Perborat, Percarbonat, Persulfat, Persilicat, Perphosphat oder Perpolyphosphat, Harnstoffperoxid oder eine organische Persäure, ein Salz oder ein Anhydrid davon, oder Mischungen von solchen Perverbindungen, enthalten.
4. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 2, die als Komponente (a) einen oder mehrere Photoaktivator(en) als Photobleichmittel enthalten.
5. Waschpulveradditive nach Anspruch 4, die als Photoaktivatoren wasserlösliche Zink- oder Aluminiumphthalocyanine der Formel



enthalten, worin MePc für das Zink- oder Aluminiumphthalocyaninringssystem steht, Y Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion, v eine beliebige Zahl zwischen 1 und 4, R Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor, und x eine beliebige Zahl von 0 bis 8 bedeuten.

6. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die als Komponente (b) ein oder mehrere Carbonat(e) oder Bicarbonate(e) der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder des Ammoniums, vorzugsweise Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat, enthalten.
7. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die als Komponente (c) Citronensäure, Valeriansäure, höhere Monocarbonsäuren, Ascorbinsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Glutaminsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Glykolsäure oder Milchsäure oder Mischungen solcher Säuren, vorzugsweise Citronensäure oder Malonsäure, enthalten.
8. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die zusätzlich eine oder mehrere Substanz(en) enthalten, die die Speckles während des Auflösungsprozesses an oder nahe der Oberfläche des Wasch- bzw. Einweichbades halten.
9. Waschpulveradditive nach Anspruch 8, enthaltend Tenside in Form von Seifen.
10. Waschpulver, enthaltend 0,2 bis 50 Gew.-% Waschpulveradditive in Form von Speckles gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9.

Die vorliegende Erfindung betrifft Waschpulveradditive in Form von Speckles, die Wirkstoffe oder/und Hilfsmittel zum Bleichen enthalten, sowie Waschpulver, die solche Speckles enthalten.

Waschpulver werden üblicherweise durch Trocknung, insbesondere Sprühtrocknung, einer wässrigen Suspension («Slurry») hergestellt, die die meisten Bestandteile des

Waschpulvers enthält. Manche im fertigen Waschpulver enthaltene Bestandteile können jedoch aus verschiedenen Gründen nicht in dieser Art eingearbeitet werden. Es handelt sich dabei z.B. um Substanzen, die sich im wässrigen Medium und damit im Waschpulverslurry zersetzen oder die nicht hitzestabil sind und damit nicht der Sprühtrocknung unterworfen werden können. Manche Substanzen sollen aber auch aus kommerziellen Gründen als separate Bestandteile des Waschpulvers erscheinen und werden daher häufig nicht mit den übrigen Bestandteilen sprühgetrocknet. Substanzen, die meist nicht via Slurry eingearbeitet werden, sind z.B. Bleichmittel verschiedener Art wie Perborat, Percarbonat, Persäuren und andere Perverbindungen, Bleichaktivatoren, Photobleichmittel, Enzyme, Farbstoffe und andere.

Wasser- oder hitzeinstabile Substanzen können dann entweder in Pulverform oder als gröbere Partikel dem sprühgetrockneten Hauptanteil des Waschpulvers trocken zugemischt werden. Sofern diese Substanzen in Pulverform beigemischt werden, besteht allenfalls die Schwierigkeit, eine homogene Verteilung zu erhalten und mögliche Entmischung während nachträglicher Transporte zu verhindern.

Aus kommerziellen Gründen bzw. aus verschiedenen technologischen und/oder betriebshygienischen Gründen werden jedoch einige der genannten Zusätze nicht in Pulverform, sondern in Form von Partikeln zugemischt, die ähnlich gross oder grösser als die Waschpulverpartikel sind; diese Partikel, die oft auch noch eine andere Farbe als das Waschpulver aufweisen, sind in letzterem als solche meist deutlich erkennbar. Diese grösseren Partikel können verschiedene Formen haben, wobei die jeweilige Form auch durch die Herstellungsart dieser Partikel bestimmt ist. Letztere können als Körner, Granulate, als würmförmige, nudelförmige, nadelförmige, brikkettförmige, spanförmige, flockenförmige und ähnlich geformte Gebilde vorliegen. Alle diese vorstehend genannten Partikel, die Waschpulvern zugesetzt werden und die sich vom eigentlichen Waschpulver durch anderes Aussehen (Form, Farbe) unterscheiden, werden im angelsächsischen Sprachgebrauch mit dem Sammelnamen «Speckles» bezeichnet. Auch der deutschsprachige Waschmittelfachmann benutzt seit langem diesen Ausdruck für alle diese Partikel. Der Einfachheit halber wird daher in der vorliegenden Anmeldung der Ausdruck «Speckles» bzw. Waschpulveradditive in Form von Speckles für die oben definierten, dem Waschpulver zusetzbaren Partikel verwendet.

Bei der Anwendung von Waschpulvern, die derartige Speckles enthalten, können auf dem behandelten Waschgut unter gewissen Bedingungen unerwünschte Erscheinungen auftreten. Besonders wenn ein Waschpulver zum Einweichen von Wäsche benutzt wird, wird häufig – in manchen Regionen sogar üblicherweise – das Waschgut zuerst in das Wasser eingetaucht und dann das Waschpulver daraufgestreut. Diese Vorgangsweise hat zur Folge, dass, sofern das Waschpulver Speckles enthält, letztere sich auf das Waschgut absetzen und dort während längerer Zeit am gleichen Ort liegen bleiben (die Auflösung dauert wegen der Partikelgrösse und/oder der Beschaffenheit der Speckles meist auch länger als jene der Pulverpartikel). Somit entstehen starke örtliche Überkonzentrationen an Wirksubstanzen (z.B. an Bleichmitteln, Enzymen, Bleichaktivatoren usw.), die zu fleckenartigen Erscheinungen sowie ungalen Bleichwirkungen, Ent- oder Anfärbungen oder gar zu auf Anhieb nicht sichtbaren Effekten wie Faserschädigungen führen. Aber nicht nur bei der beschriebenen Einweichmethode, sondern auch bei verschiedenen anderen Waschprozessen können derartige unerwünschte Effekte auftreten.

Es wurden bereits Versuche unternommen, die oben genannten Nachteile zu überwinden, insbesondere bei farbstoffhaltigen Speckles. In der US-A 4 097 418 wurde vorge-

schlagen, ein granuliertes, wasserlösliches, hydratisierbares, anorganisches Salz mit einer anionischen oberflächenaktiven Paste, die den Wirkstoff (Farbstoff) enthält, zu agglomerieren. Gemäss GB-A 1 050 127 wird das unerwünschte Anfärben durch farbstoffhaltige Speckles dadurch verhindert, dass man einfach einen Farbstoff verwendet, der in der alkalischen Waschlauge entfärbt wird. Diese beiden bekannten Lösungen sind jedoch nur für Farbstoff enthaltende Speckles bis zu einem gewissen Grad anwendbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Speckles zu finden, die die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen, möglichst einfach und universell anwendbar sind und die sich besonders gut als Bleichmittel und ähnliche Substanzen als Wirkstoffe enthaltende Waschlupveradditive eignen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe in einfacher Weise zufriedenstellend gelöst werden kann, wenn man Speckles herstellt, die neben der jeweiligen Wirksubstanz ein Gemisch enthalten, das bei Kontakt mit Wasser zur Bildung von Kohlendioxid führt.

Gegenstand der Erfindung sind somit Waschlupveradditive in Form von Speckles, die

a) einen oder mehrere, zum Bleichen bzw. Fleckenentfernen dienende(n) Wirkstoff(e) oder/und zur Verbesserung der Bleichwirkung dieser Wirkstoffe geeignete Substanz(en),

b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) anorganische(s) Carbonat(e) und

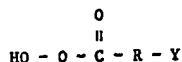
c) eine oder mehrere, bei Raumtemperatur feste Säure(n) oder saure Salze enthalten.

Die Konzentration an Komponente (a) kann in bevorzugten erfindungsgemässen Speckles 0,005–90%, insbesondere 0,01 bis 80%, bezogen auf das Gewicht der Speckles, betragen, wobei diese Konzentration besonders von der Art der Komponente (a) abhängt.

Komponente (a) in erfindungsgemässen Waschlupveradditiven (Speckles) ist vorzugsweise ein Bleichmittel oder ein Bestandteil eines Bleichsystems oder eine Mischung davon. Praktisch wichtige erfindungsgemässe Speckles enthalten als Komponente (a) Perverbindungen (Peroxybleichmittel), Bleichmittel auf Basis von chlorespendenden Verbindungen oder Chloriten, Bleichaktivatoren, Photobleichmittel (Photoaktivatoren), Enzyme oder Kombinationen von mehreren dieser Substanzen.

Als Perverbindungen (Peroxybleichmittel) kommen anorganische oder organische Verbindungen in Betracht. Beispiele für anorganische Peroxybleichmittel sind Alkalimetallperborate, -percarbonate, -persulfate, -persilikate, -perphosphate und -perpolyphosphate. Besonders bevorzugt sind dabei Natrium- und Kaliumperborat-monohydrat und -tetrahydrat.

Als organische Peroxybleichmittel kommen beispielsweise in Frage: Harnstoffperoxid oder eine organische Persäure, beispielsweise aus der Gruppe, die die allgemeine Formel



aufweist, worin R C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>7</sub>–C<sub>16</sub>-Alkyl oder Phenyl und Y Wasserstoff, Nitro, Halogen, Alkyl, Aryl oder eine anionische Gruppe, z.B. der Formel COOM, CO–OOM oder SO<sub>2</sub>–OM, worin M für Wasserstoff oder ein wasserlösliches salzbildendes Kation steht, bedeuten. Beispiele für derartige Persäuren sind Monoperphthalsäure, Diperterephthalsäure, 4-Chlordiperterephthalsäure, m-Chlorperbenzoesäure, p-Nitroperbenzoesäure, Dipertisophthalsäure, und vor allem Dipertodecandicarbonsäure und Dipertazelaissäure, sowie deren wasserlösliche Salze.

Wenn Komponente (a) in erfindungsgemässen Speckles also ein Peroxybleichmittel ist, ist letzteres vorzugsweise ein

anorganisches Peroxid wie ein Perborat, Percarbonat, Persulfat, Persilicat, Perphosphat oder Perpolyphosphat, Harnstoffperoxid oder eine organische Persäure, ein Salz oder Anhydrid davon oder eine Mischung von solchen Perverbindungen. Vorzugsweise sind derartige Peroxybleichmittel in einer Konzentration von 10 bis 90%, insbesondere 40 bis 80%, bezogen auf das Gewicht der Speckles, enthalten.

Komponente (a) kann auch ein Bleichaktivator sein, der in den erfindungsgemässen Speckles enthalten ist. Derartige Bleichaktivatoren verbessern bzw. beschleunigen die Wirkung der Peroxybleichmittel. Sie enthalten in der Regel eine oder mehrere Acylgruppen und gehören vorzugsweise den N-Acyl- oder den O-Acyltypen an, die eine Acylgruppe R–CO– enthalten, worin R eine C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe ist, wobei R vorzugsweise 1 bis 3 C-Atome enthält, wenn es aliphatisch, und vorzugsweise bis zu 8 C-Atome, wenn es aromatisch ist. R kann unsubstituiert sein oder beispielsweise mit C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-Alkoxy, Halogen, Nitro oder Nitrilo. Beispiele für Gruppen von derartigen Bleichaktivatoren sind in der EP-A 3 861, Seiten 14 und 15, zu finden.

Bevorzugte Bleichaktivatoren sind u.a. N,N,N',N'-Tetraacetyläthylendiamin, N-Acetylimidazol, N-Benzoylimidazol, N,N'-Dimethylbarbiton, N,N'-diacetyl-5,5'-dimethylhydantoin, N,N,N',N'-tetraacetylglucuril, p-Acetoxybenzolsulfonat (Na-Salz), p-Benzoyloxybenzolsulfonat (Na-Salz), Acetylsalicylsäure, Chloracetoxysalicylsäure, Trimethylcyanurat, Pentaacetylglukol und Mischungen davon.

Insbesondere können in den erfindungsgemässen Speckles als Bleichaktivatoren N,N,N',N'-Tetraacetyläthylendiamin, N,N,N',N'-Tetraacetylglucuril oder Pentaacetylglukol enthalten sein.

Bleichaktivatoren sind in erfindungsgemässen Speckles vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 80%, insbesondere 10 bis 50%, bezogen auf das Gewicht der Speckles, enthalten.

Erfindungsgemässe Speckles können als Komponente (a) auch andere Bleichmittel enthalten, z.B. Chlorite oder eine oder mehrere chlorespendende Verbindung(en). Solche Bleichmittel sind vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 90%, insbesondere von 30 bis 70%, bezogen auf das Gewicht der Speckles, enthalten.

Als chlorespendende Verbindungen kommen vor allem die in der Waschmittelindustrie bekannten, unter den in der Waschlauge gegebenen Bedingungen Chlor freisetzenden Verbindungen in Frage. Es kann sich dabei um organische, z.B. Dichlorisocyanurat, oder um anorganische Verbindungen handeln. Als Chlorite kommen vor allem jene des Ammoniums (unsubstituiert oder substituiert), der Alkalimetalle (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder der Erdalkalimetalle (z.B. Calcium, Magnesium) in Betracht. Bevorzugt ist Natriumchlorid.

Als in erfindungsgemässen Speckles enthaltene Enzyme kommen vor allem die üblicherweise in Waschmitteln verwendeten Enzyme in Betracht, die beim Waschprozess flecklösende und damit bleichende Aktivität entwickeln, beispielsweise Amylasen, Proteasen, z.B. Alkalasen, oder Lipasen. Beispiele für verwendbare Enzyme sind den US-A 3 519 570 und 3 533 139 zu entnehmen. Enzyme können in den erfindungsgemässen Speckles vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 90%, insbesondere 20 bis 60%, bezogen auf das Gewicht der letzteren, vorhanden sein.

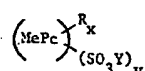
Bevorzugte erfindungsgemässe Waschlupveradditive (Speckles) enthalten als Komponente (a) einen oder mehrere Photoaktivator(en) (Photobleichmittel). Sind Photoaktivatoren in den erfindungsgemässen Speckles enthalten, beträgt deren Konzentration vorzugsweise 0,005 bis 8%, insbesondere 0,01 bis 0,8%, bezogen auf das Gewicht der letzteren.

Als Photoaktivatoren kommen alle Substanzen in

Betracht, die photosensibilisierend wirken bzw. einen photodynamischen Effekt zeigen. Bevorzugte Photoaktivatoren sind wasserlösliche Phthalocyanine, insbesondere wasserlösliche Zink- und Aluminiumphthalocyanine. Derartige Phthalocyanine sind mit beliebigen wasserlöslichmachenden Gruppen so substituiert, dass sie hinreichend wasserlöslich sind. Die Wasserlöslichkeit beträgt z.B. mindestens 0,01 g/l, zweckmässigerweise etwa 0,1 bis 20 g/l.

Phthalocyaninverbindungen, die beispielsweise in den erfindungsgemässen Speckles enthalten sein können, sind in folgenden Publikationen beschrieben: US-A 3 927 967, US-A 4 094 806, EP-A 3 149, EP-A 3 371, EP-A 54 992, US-A 4 166 718, EP-A 47 716, EP-A 81 462. Die in diesen Publikationen beschriebenen Photoaktivatoren (Photobleichmittel) werden hiermit in die vorliegende Beschreibung eingeführt und sind somit ein Teil derselben.

Besonders bevorzugte Photoaktivatoren (Photobleichmittel), die in erfindungsgemässen Speckles enthalten sein können, entsprechen der Formel



worin MePc für das Zink- oder Aluminiumphthalocyaninringssystem steht, Y Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion, v eine beliebige Zahl zwischen 1 und 4, R Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor, und x eine beliebige Zahl von 0 bis 8 bedeuten.

In praktisch besonders wichtigen Photoaktivatoren der obigen Formel bedeutet Y Wasserstoff oder Natrium, v eine beliebige Zahl von 2,5 bis 4, und x 0 oder eine beliebige Zahl von 0,5 bis 1,5.

Als wasserlösliche anorganische Carbonate (Komponente (b) der erfindungsgemässen Speckles) werden zweckmässig Carbonate (basische Carbonate) oder Bicarbonate der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle (sofern sie hinreichend wasserlöslich sind) oder des Ammoniums, vorzugsweise Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat, eingesetzt.

Die Säurekomponente (c) kann jede anorganische oder organische Säure sein, die bei Raumtemperatur fest und beständig ist. Als anorganische Säuren können z.B. Borsäure, aber auch saure Salze, z.B. Salze von polyvalenten Säuren, wie etwa Natriumbisulfat, verwendet werden. Als organische Säuren können zweckmässig feste Sulfonsäuren, wie z.B. Sulfaminsäure, vor allem aber feste Carbonsäuren eingesetzt werden. Von letzteren kommen beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Hydroxymono- oder -dicarbonsäuren und in anderer Weise substituierte Mono- oder Dicarbonsäuren sowie auch entsprechende aromatische Carbonsäuren in Betracht.

Bevorzugte Säuren als Komponente (c) sind Citronensäure, Valeriansäure und höhere Monocarbonsäuren, Ascorbinsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Glutaminsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Glykolsäure und Milchsäure sowie Mischungen dieser Säuren. Besonders bewährt haben sich von diesen Säuren Citronensäure und Malonsäure.

In den erfindungsgemässen Speckles kann das Mengenverhältnis zwischen den Komponenten (b) und (c) variieren. Es muss lediglich so eingestellt sein, dass nach Zugabe zur Waschlauge diese beiden Komponenten CO<sub>2</sub> entwickeln. Das Gewichtsverhältnis zwischen den beiden Komponenten (b) und (c) kann z.B. 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 2:3 bis 9:1 betragen.

Das Mengenverhältnis zwischen der Summe der Komponenten (b) + (c) und der Komponente (a) variiert stark mit der

Natur der letzteren. Beispielsweise werden Photobleichmittel in wesentlich geringeren Mengen, bezogen auf das Waschpulvergewicht, eingesetzt als z.B. Peroxybleichmittel. Im allgemeinen kann das Verhältnis (b) + (c):(a) beispielsweise zwischen etwa 100 000:1 und 1:10 schwanken.

Die erfindungsgemässen Waschpulveradditive in Form von Speckles können neben den Komponenten (a), (b) und (c) zusätzlich noch Füllstoffe, Dispergatoren oder/und andere, in Speckles und Waschpulvern üblicherweise verwendete Bestandteile enthalten. Beispiele für derartige zusätzliche Komponenten sind Tenside, Tripolyphosphat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Carboxymethylcellulose, Aluminiumsilikate, Nitrilotriacetat, Äthylendiamintetraacetat, hochmolekulare Kohlehydrate, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate, Salze der Maleinsäure/Acrylsäure- oder Vinyläther-Copolymerisate oder Mischungen von solchen Komponenten. Diese fakultativen Komponenten können in den erfindungsgemässen Speckles in einer Konzentration von 0 bis 60%, vorzugsweise 0-30%, bezogen auf das Gewicht der letzteren, vorhanden sein. Als Tenside (bzw. Dispergatoren) kommen die üblichen, in Waschmitteln eingesetzten oberflächenaktiven Substanzen in Betracht. Siehe auch die Aufzählung weiter unten in Zusammenhang mit erfindungsgemässen Waschpulvern.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform enthalten die erfindungsgemässen Waschpulveradditive neben den Komponenten (a), (b) und (c) und gegebenenfalls vorstehend genannten fakultativen Komponenten zusätzlich noch eine oder mehrere Substanzen, die die erfindungsgemässen Speckles während des Auflösungsvorganges des Waschpulvers an oder nahe der Oberfläche des Wasch- bzw. Einweichbades halten. Wie bereits eingangs erwähnt, haben die erfindungsgemässen Speckles den Vorteil, dass sie sich einerseits schnell auflösen und andererseits während des Auflösungsprozesses durch die CO<sub>2</sub>-Entwicklung an der Oberfläche des Wasch- bzw. Einweichbades und damit vom Waschgut entfernt gehalten werden. Der letztgenannte Effekt kann durch die Zugabe von Substanzen, die die Tendenz der Speckles, während des Auflösungsprozesses an der Oberfläche zu bleiben, unterstützen, noch verstärkt werden. Auf diese Weise wird die Gefahr von fleckenartigen Erscheinungen, wie unegale Bleichwirkungen, Ent- oder Anfärbungen auf dem Waschgut weiter verringert.

Als Substanzen, die die Speckles während des Auflösungsvorgangs zusätzlich an der Oberfläche des Bades halten, kommen vor allem Waschpulveradditive in Betracht, um das Einbringen von dem Waschprozess abträglichen Substanzen zu vermeiden, vorzugsweise solche mit geringem spezifischem Gewicht, insbesondere mit einem solchen  $\leq 1$ .

Zweckmässig können als derartige zusätzliche Additive Tenside und wasserlösliche Polymere eingesetzt werden, die die oben genannten Bedingungen erfüllen. Geeignete Polymere sind etwa Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylacetat/Polyvinylalkohol, Polyacrylate, Maleinsäure/Acrylsäure- oder Vinyläther-Copolymerisate, Carboxymethylcellulose usw.

Bevorzugt sind jedoch Tenside (oberflächenaktive Substanzen), insbesondere nichtionische und vor allem anionische Tenside. Besonders vorteilhaft sind solche Tenside, die plastifizierbar sind, wodurch die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemässen Speckles noch verbessert werden. Beispiele für Tenside, die für den vorstehend beschriebenen Zweck eingesetzt werden können, sind weiter unten bei der Aufzählung von oberflächenaktiven Substanzen zu finden, die in erfindungsgemässen Waschpulvern enthalten sein können.

Es versteht sich von selbst, dass viele der eben genannten Substanzen (z.B. Polymere, Tenside) nicht nur als zusätzliche «Schwimmhilfe» für die Speckles, sondern auch als Füll-

stoffe, Dispergatoren usw. dienen. Die Definitionen dieser beiden Gruppen von Additiven überschneiden sich daher zwangsläufig.

Als Beispiele für Tenside, die bevorzugt als Substanzen eingesetzt werden, die die erfindungsgemässen Speckles während deren Auflösung zusätzlich an der Oberfläche des Bades halten, seien erwähnt: Seifen, Fettalkoholsulfate, Olefinsulfonate, Alkylbenzolsulfonate und Äthylenoxidaddukte an Fettalkohole oder Alkylphenole, wobei die genannten anionischen Tenside bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Seifen.

Die vorstehend genannten Substanzen (insbesondere Seifen und anionische synthetische Tenside) haben den weiteren Vorteil, als «Plastifizier» zu wirken, wodurch das Extrudieren bei der Produktion der Speckles erleichtert und deren mechanische Eigenschaften verbessert werden. Ausserdem ergibt sich ein Schutzeffekt, der die Lagerbeständigkeit der Speckles, insbesondere bei etwas feuchter Atmosphäre, noch verbessert.

Die vorgenannten Substanzen, die die erfindungsgemässen Speckles während des Auflösungs Vorganges zusätzlich an oder nahe der Oberfläche der Wasch- bzw. Einweichflotte halten, können in den Speckles beispielsweise in einer Menge von 5 bis 60, insbesondere von 10 bis 40%, bezogen auf das Gewicht der letzteren, vorhanden sein.

Die Gesamtmenge an fakultativen Bestandteilen (im vorstehenden Absatz genannte Substanzen, Füllstoffe, Dispergatoren und andere, in Speckles üblicherweise enthaltene Bestandteile) in den erfindungsgemässen Speckles kann beispielsweise 0–70%, vorzugsweise 0–50%, insbesondere 0–40%, bezogen auf das Gewicht der letzteren, betragen. Die jeweils untere Grenze (sofern fakultative Bestandteile vorhanden sind) richtet sich nach dem Effekt, den man zu erzielen wünscht; sie kann z.B. 0,1%, 1% bzw. 5% betragen.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Speckles erfolgt in an sich bekannter Weise. Vorzugsweise werden Herstellungsverfahren angewandt, bei denen kein oder nur wenig Wasser verwendet wird, um vorzeitige CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu vermeiden. Zweckmässig werden die einzelnen Bestandteile (Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls fakultative Zusätze) innig miteinander vermischt und die erhaltene Mischung mit üblichen Vorrichtungen zu den Speckles-Teilchen der gewünschten Form verpresst, beispielsweise durch ein Sieb, eine Schneckenpresse oder einen Extruder (Strangpresse). Man kann der Mischung vor dem Verpressen auch eine geringe Menge Wasser oder eine nicht-wässrige Flüssigkeit, z.B. ein Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid, zusetzen, um festere, nicht zerfallende Partikel zu erhalten.

Man kann die erfindungsgemässen Speckles auch durch Agglomeration erhalten, indem man die einzelnen Komponenten mit einer geringen Menge an Flüssigkeit, vorzugsweise einem flüssigen Tensid, versetzt und die entstehenden Teilchen, gegebenenfalls nach einer Zerkleinerung, mittels eines Siebes auf die gewünschte Korngrösse bringt. Die durch eine Flüssigkeit (siehe oben) befeuchteten Bestandteile können auch durch ein übliches Trocknungsverfahren getrocknet werden, wodurch granulatartige Partikel (Speckles) entstehen.

In den vorgenannten Herstellungsverfahren kann zum Beispiel auch einer Mischung aus den Komponenten (b) und (c) der entsprechende Wirkstoff (Bleichmittel, Photobleichmittel, Enzym usw.) in Form einer Lösung oder Dispersion zugesetzt und die entstandene Mischung nach den oben beschriebenen Methoden zu den gewünschten Speckles verarbeitet werden. Sofern der Wirkstoff in Wasser gelöst bzw. dispergiert zugesetzt wird, ist darauf zu achten, dass die Wassermenge möglichst klein gehalten wird, um vorzeitige CO<sub>2</sub>-Entwicklung in grösserem Umfang zu vermeiden.

Nach ihrer Herstellung können die erhaltenen Partikel

mittels eines Siebes oder einer analogen Vorrichtung in verschiedene Korngrössen aufgeteilt werden, um gleichkörnige Produkte zu erhalten.

Zur Herstellung von erfindungsgemässen Speckles ist auch die in der Zeitschrift Seifen, Öle, Fette, Wachse 97 (1975), 11, 361–364, insbesondere Seite 362, beschriebene Technologie besonders geeignet, und zwar nicht nur für enzymhaltige, sondern für alle erfindungsgemässen Speckles.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Waschlupulver, die die erfindungsgemässen Waschlupulveradditive (Speckles) enthalten. Letztere können zu jedem beliebigen Waschlupulver in üblicher Weise zugemischt und darin gleichmässig verteilt werden. Bevorzugte erfindungsgemässe Waschlupulver enthalten 0,2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-% der

erfindungsgemässen Speckles. Erfindungsgemässe Waschlupulver enthalten neben den beschriebenen Speckles übliche Waschmittelbestandteile, beispielsweise ein oder mehrere organische Detergentien, gegebenenfalls alkalische Gerüststoffsalze usw.

Die erfindungsgemässen Waschlupulver enthalten z.B. die bekannten Mischungen von Waschlupulversubstanzen wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettalkohole, höher und/oder mehrfach alkylsubstituierter Arylsulfonsäuren, Sulfocarbonsäureester mittlerer bis höherer Fettalkohole, Fettsäureacylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate, Phosphorsäureester von Fettalkoholen usw. Als Aufbau- stoffe, sogenannte «Builders», kommen z.B. Alkalisalze der Carboxymethylcellulose und andere «Soilrepositionsinhibitoren», ferner Alkalisilikate, Alkalicarbonat, Alkaliborate, Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure, Schaumstabilisatoren wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, in Betracht. Ferner können in den Waschmitteln beispielsweise enthalten sein: antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel wie Lanolin, Antimikrobika, Parfüme und optische Aufheller.

Beispielsweise enthalten erfindungsgemässe Waschlupulver 0,2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% an erfindungsgemässen Speckles, 10–50 Gew.-% einer anionischen, nichtionischen, semipolaren, ampholytischen oder/und zwitterionischen oberflächenaktiven Substanz, 0–80% eines alkalischen Gerüststoffsalzes und gegebenenfalls weitere übliche Waschmittelbestandteile, beispielsweise solche, die vorstehend erwähnt sind.

Als oberflächenaktive Substanzen in besagten Waschlupulvern kommen beispielsweise auch wasserlösliche Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfonate, äthoxylierte Alkyläthersulfate, Paraffinsulfonate, α-Olefinsulfonate, α-Sulfocarbonsäuren, deren Salze und Ester, Alkylglyceryläthersulfonate, Fettsäuremonoglyceridsulfate oder -sulfonate, Alkylphenolpolyäthoxyäthersulfate, 2-Acyloxyalkansulfonate, β-Alkylalkansulfonate, Seifen, äthoxylierte Fettalkohole, Alkylphenole, Polypropoxyglykole, Polypropoxy-äthylendiamine, Aminoxide, Phosphinoxide, Sulfoxide, aliphatische sekundäre und tertiäre Amine, aliphatische quaternäre Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen oder Mischungen der genannten Substanzen in Betracht.

Beispiele für alkalische Gerüststoffsalze, die z.B. in einer Menge von 10–60 Gew.-% in den erfindungsgemässen Waschlupulvern vorhanden sein können, sind unter anderen:

wasserlösliche Alkalimetallcarbonate, -borate, -phosphate, -polyphosphate, -bicarbonate und -silicate, wasserlösliche Aminopolycarboxylate, Phytate, Polyphosphonate und -carboxylate, sowie wasserunlösliche Aluminiumsilicate.

Die vorerwähnten Substanzen (Tenside, Gerüststoffsalze usw.) können auch teilweise in den erfindungsgemässen Speckles als fakultative Bestandteile inkorporiert sein.

Waschlupulver, die die erfindungsgemässen Speckles ent-

halten, haben den grossen Vorteil, dass die eingangs geschilderte Verfleckung des Waschgutes, hervorgerufen durch lokale Überkonzentration von Bleichmitteln bzw. Photo-bleichmitteln und anderen Wirkstoffen, die in Speckles enthalten sind, nicht oder nur in sehr geringem Mass auftritt, selbst wenn das Waschpulver direkt auf die eingeweichte Wäsche gestreut wird. Bei Kontakt mit der Waschlauge entwickeln die Komponenten (b) und (c) sofort  $\text{CO}_2$ , wodurch eine sehr rasche Auflösung der Speckles gewährleistet ist. Damit erfolgt eine sehr schnelle Auflösung bzw. Dispergierung des Wirkstoffes (z.B. des Bleichmittels) in der Waschlauge und ein Absetzen der Partikel auf die Oberfläche des Waschgutes wird von vornherein vermieden. Zusätzlich werden die Speckles durch die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung während des Auflösungsvorganges an oder nahe der Oberfläche der Waschlauge und damit vom Waschgut weggehalten. Dieser Effekt wird durch den Zusatz von bestimmten Komponenten (z.B. Tenside, Polymere) zu den Speckles noch verstärkt, wodurch noch bessere Resultate erhalten werden.

Es ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, dass es als sehr überraschend angesehen werden muss, dass die erfindungsgemässen Speckles, die bei Kontakt mit Wasser  $\text{CO}_2$  entwickeln, sich für den Einsatz in Waschpulvern eignen. Wie allgemein bekannt, enthalten sprühgetrocknete Waschpulver immer noch eine gewisse Menge Wasser, und es müsste daher an sich erwartet werden, dass die Speckles bereits im Waschpulver selbst  $\text{CO}_2$  entwickeln. Es wurde aber überraschenderweise festgestellt, dass die beanspruchten Speckles in Waschpulvern sogar unter relativ strengen Bedingungen ausserordentlich stabil sind, so dass sie auch in der Praxis imstande sind, die eingangs geschilderte Aufgabe in hervorragender Weise zu lösen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Teile- und Prozentangaben stellen Gewichtsteile und Gewichtsprozent dar, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

a) 50 Teile Natriumpercarbonat, 35 Teile Natriumhydrogencarbonat und 15 Teile Citronensäure werden, gegebenenfalls unter Zugabe einiger Tropfen bzw. unter Aufsprühen von Spuren eines nichtionogenen Tensids, in einem Mixer vermischt und anschliessend durch einen Extruder gepresst oder durch ein Sieb gedrückt, dessen Maschenweite der gewünschten Partikelgrösse entspricht. Gegebenenfalls wird durch kurze Trocknung die Restfeuchte so eingestellt, dass kleinere oder grössere Körner oder nadelartige Gebilde resultieren. Die Partikelgrösse beträgt etwa 1,5 mm.

b) Zum Vergleich werden 50 Teile Natriumpercarbonat und 50 Teile Natriumsulfat in der unter a) beschriebenen Weise zu Speckles gleicher Korngrösse verarbeitet.

Werden die gemäss 1a) und 1b) erhaltenen Speckles auf Wasser bei Raumtemperatur aufgestreut, so fallen die Speckles gemäss 1b) bis zum Gefässboden, wo sie sich, sofern nicht gerührt wird, langsam auflösen. Die Speckles gemäss (a) jedoch entwickeln  $\text{CO}_2$ , wodurch eine sofortige Auflösung und Verteilung im Wasser bewirkt wird.

#### Beispiel 2

Die gemäss Beispiel 1 erhaltenen Speckles werden einem Basiswaschpulver der Zusammensetzung:

15,7%	Dodecylbenzolsulfonat
3,7%	Fettalkoholsulfat
2,7%	Kokossäuremonoäthanolamid
39,0%	Natriumtripolyphosphat
4,0%	Natriumsilikat
2,0%	Magnesiumsilikat

1,0%	Carboxymethylcellulose
0,5%	Natriumäthylendiamintetraacetat
6,7%	Wasser
24,6%	Natriumsulfat

in einem Verhältnis von 20 Teilen Speckles zu 80 Teilen Basiswaschpulver trocken zugemischt.

Baumwollgewebeabschnitte, die mit 0,2% des im Handel erhältlichen grauen Farbstoffes der Formel gemäss C.I. 36 250 gefärbt worden waren, werden in je ein Waschbecken gelegt, das so viel Wasser von 50 °C enthält, dass das Textilmaterial bedeckt ist. Das Waschpulver der oben angegebenen Zusammensetzung wird dann in einer Menge, die 4 g/l Waschlauge entspricht, auf die Waschbadoberfläche aufgestreut. Das System wird ohne Rühren 10 Minuten belassen (Einweichen). Danach werden die Gewebeabschnitte gut gespült und beobachtet: Das mit dem die Speckles gemäss Beispiel 1b) enthaltenden Waschpulver behandelte Gewebe weist schwach bis sehr deutlich sichtbare ausgebleichte Stellen auf, während beim mit dem die Speckles gemäss Beispiel 1a) enthaltenden Waschpulver behandelten Gewebe keinerlei Zerstörung der Färbung festgestellt werden kann.

Der gleiche Test wird mit Baumwollgewebe durchgeführt, das mit anderen handelsüblichen Farbstoffen, z.B. roten, blauen, gelben oder braunen Säurefarbstoffen oder roten Reaktivfarbstoffen gefärbt worden war. In allen Fällen bewirkt das Speckles gemäss Beispiel 1b) enthaltende Waschpulver mehr oder weniger starke ausgebleichte Flecken, während das die Speckles gemäss Beispiel 1a) enthaltende Waschpulver die Farbe überhaupt nicht angreift.

#### Beispiel 3

Der in Beispiel 3 beschriebene Test wird wiederholt, wobei jedoch die gefärbten Baumwollartikel durch folgende mit Test-Anschmutzungen versehene Gewebe ersetzt werden:

- mit Rotwein angeschmutztes Gewebe (EMPA-Testgewebe Nr. 114),
- mit Tee angeschmutztes Gewebe,
- mit Kaffee angeschmutztes Gewebe.

Die Einweichzeit nach Aufstreuen des Waschpulvers beträgt 5 Minuten. Nach dem Spülen zeigen die mit dem die Speckles gemäss Beispiel 1b) enthaltenden Waschpulver behandelten Testgewebe weisse Flecken an den Stellen, an denen sich die Speckles abgesetzt hatten. Die mit dem erfindungsgemässen Waschmittel (enthaltend Speckles gemäss Beispiel 1a) behandelten Gewebe sind dagegen homogen und praktisch ohne Flecken gebleicht.

#### Beispiel 4

a) Zu 75 g Natriumhydrogencarbonat und 25 g Citronensäure werden 1 ml einer 10%igen wässrigen Lösung eines sulfonierten Aluminiumphthalocyanins der ungefähren Formel  $\text{AlPcCl}_{ca-1}(\text{SO}_3\text{Na})_{ca-3-4}$  ( $\text{AlPc}$  = Aluminiumphthalocyanin-ringsystem) und 0,5 ml deionisiertes Wasser unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird in einem Mixer homogenisiert und anschliessend im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C während 1 Stunde getrocknet. Danach wird das getrocknete Produkt durch ein Sieb mit 800 µm Maschenweite gepresst, wobei der Feinanteil durch ein weiteres Sieb mit 315 µm Maschenweite eliminiert wird.

b) In gleicher Weise wie unter a) beschrieben werden Speckles hergestellt, die jedoch an Stelle von 75 g Natriumhydrogencarbonat + 25 g Citronensäure 100 g Natriumtripolyphosphat enthalten.

**Beispiel 5**

Die gemäss Beispiel 4 hergestellten Speckles werden einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung trocken zugemischt, und zwar

97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 4a)  
(= Waschpulver 5a)

97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 4b)  
(= Waschpulver 5b).

**Einweichversuch:**

1 l Wasser von ca. 35 °C wird in einem Plastikbecken vorgelegt. Eine 50 g schwere Gewebestücke, handorgelförmig zusammengelegt, wird eingetaucht, so dass ca. 2,5 cm der Flotte über dem Gewebe steht. Sobald die Temperatur bei 30 °C liegt, werden 5 g des jeweiligen speckleshaltigen Waschmittels aufgestreut. Nach 30 Minuten (ohne zu rühren) wird das Gewebe 5 Sekunden lang geknetet, leicht in der Flotte bewegt, gespült und im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

Das mit dem Waschpulver 5b behandelte Gewebe zeigt starke, blaue Anfärbungen an den Stellen, wo die das Photobleichmittel enthaltenden Speckles sich abgesetzt hatten. Mit dem erfindungsgemässen Waschpulver 5a dagegen ist höchstens eine Spur einer blauen, egal Nuance, jedoch keine fleckenartige Anfärbung festzustellen.

**Beispiel 6**

Mit den gemäss Beispiel 5 hergestellten Waschpulvern 5a und 5b werden ferner folgende Waschversuche mit einem mit Rotwein angeschnitzten Testgewebe (EMPA Testgewebe Nr. 114) durchgeführt:

Einweichanordnung wie bei Beispiel 5, wobei aber nur 3 Minuten – d.h. einer Wäsche von Hand entsprechend – eineweicht wird. Nach dem Einweichen wird gespült und an der Leine bei Sonnenbestrahlung während 5 Stunden (entsprechend ca. 300 Langley) getrocknet.

Während des Trocknens werden die Gewebestücke etwa alle 30 Minuten durch Aufsprühen von Wasser wieder befeuchtet.

Das mit Waschpulver 5b behandelte Testgewebe zeigt weisse Flecken, wo die das Photobleichmittel enthaltenden Speckles sich abgesetzt hatten, während das erfindungsgemässe Waschpulver 5a zu einem egal bleichen über die ganze Fläche des Testgewebes geführt hat.

**Beispiel 7**

a) Zu 75 g Natriumhydrogencarbonat und 25 g Citronensäure werden 3 ml einer 10%igen wässrigen Lösung eines sulfonierten Zinkphthalocyanins der ungefähren Formel  $\text{ZnPc}(\text{SO}_3\text{Na})_{3.4}$  ( $\text{ZnPc}$  = Zinkphthalocyaninringsystem) unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird in einem Mixer homogenisiert und anschliessend im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C während 1 Stunde getrocknet. Danach wird das getrocknete Produkt durch ein Sieb mit 800 µm Maschenweite gepresst, wobei der Feinanteil durch ein weiteres Sieb mit 315 µm Maschenweite eliminiert wird.

b) In gleicher Weise wie unter a) beschrieben werden Speckles hergestellt, die jedoch an Stelle von 75 g Natriumhydrogencarbonat + 25 g Citronensäure 100 g Natriumtripolyphosphat enthalten.

**Beispiel 8**

Die gemäss Beispiel 7 hergestellten Speckles werden einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung trocken zugemischt, und zwar

97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 7a)  
(= Waschpulver 8a)

97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 7b)  
(= Waschpulver 8b).

Der in Beispiel 5 beschriebene Einweichversuch wird auch mit den Waschpulvern 8a und 8b durchgeführt. Das Waschpulver 8b führt zu starken fleckenartigen blaugrünen Anfärbungen auf dem Gewebe, während Waschpulver 8a nur eine leichte, egale blautichige Weissnuance erzeugt.

**Beispiel 9**

Mit den Waschpulvern 8a und 8b wird der in Beispiel 6 beschriebene Waschversuch durchgeführt. Waschpulver 8b führt dabei zu fleckenartigen unegal bleichenden an jenen Stellen des Testgewebes, an denen sich die das Photobleichmittel enthaltenden Speckles abgesetzt hatten. Die Verwendung von Waschpulver 8a ergibt ein über die ganze Fläche egal gebleichtes Testgewebe.

**Beispiel 10**

Nach der Vorschrift von Beispiel 4a) werden Speckles hergestellt, wobei jedoch an Stelle von 25 g Citronensäure 25 g einer in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Säure eingesetzt wird. Die erhaltenen Speckles werden wie in Beispiel 5 beschrieben, mit einem Basiswaschpulver vermischt (97 g Waschpulver + jeweils 3 g Speckles). Man erhält so die Waschpulver 10a–10k gemäss nachstehender Tabelle 1, die sich vom Waschpulver 5a durch die in den Speckles enthaltene Säure unterscheiden.

**Tabelle 1**

Waschpulver Nr.	Säure in den Speckles (25 g/100 g Speckles)
10a	Ascorbinsäure
10b	Adipinsäure
10c	Bernsteinsäure
10d	Glutaminsäure
10e	Maleinsäure
10f	Malonsäure
10g	Mandelsäure
10h	Oxalsäure
10i	Phthalsäure
10j	Stearinsäure
10k	Weinsäure

Mit den Waschpulvern 10a bis 10k werden die in den Beispielen 5 und 6 beschriebenen Einweich- bzw. Waschversuche durchgeführt. Während das Vergleichswaschmittel 5b fleckenartige Anfärbungen (Einweichtest gemäss Beispiel 5) bzw. fleckige Bleicheffekte (Waschtest gemäss Beispiel 6) ergibt, führen die erfindungsgemässen Waschpulver 10a bis 10k zu einer egal, bläulichen Weissnuance (Einweichtest gemäss Beispiel 5) bzw. zu einem egal bleichen des jeweiligen Testgewebes (Waschtest gemäss Beispiel 6).

**Beispiel 11**

Nach der Vorschrift von Beispiel 4a) werden Speckles hergestellt, wobei jedoch das Verhältnis Natriumhydrogencarbonat:Citronensäure variiert wird. Dieses Verhältnis ist aus der nachstehenden Tabelle 2 zu entnehmen. Die erhaltenen Speckles werden wie in Beispiel 5 beschrieben, mit einem Basiswaschpulver vermischt (97 g Waschpulver + jeweils 3 g Speckles). Man erhält so die Waschpulver 11a bis 11f gemäss nachstehender Tabelle 2, die sich vom Waschpulver 5a durch das Verhältnis Natriumhydrogencarbonat:Citronensäure in den Speckles unterscheiden.

Tabelle 2

Waschpulver Nr.	Menge an in den Speckles vorhandenem(r) NaHCO <sub>3</sub>	Citronensäure
11a	90 g	10 g
11b	80 g	20 g
11c	70 g	30 g
11d	50 g	50 g
11e	30 g	70 g
11f	10 g	90 g

Mit den Waschpulvern 11a bis 11f werden die in den Beispielen 5 und 6 beschriebenen Einweich- bzw. Waschversuche durchgeführt. Während das Vergleichswaschmittel 5b fleckenartige Anfärbungen (Einweichtest gemäss Beispiel 5) bzw. fleckige Bleicheffekte (Waschtest gemäss Beispiel 6) ergibt, führen die erfindungsgemässen Waschpulver 11a bis 11f zu einer egal, bläulichen Weissnuance (Einweichtest gemäss Beispiel 5) bzw. zu einem egal bleichen des jeweiligen Testgewebes (Waschtest gemäss Beispiel 6).

## Beispiel 12

Das gemäss Beispiel 5 erhaltene Waschpulver 5a wird einem Lagertest unter extremen Bedingungen unterworfen. Das Waschpulver wird in einem offenen Karton-Behälter bei 35 °C und 90% Luftfeuchtigkeit während 10 Tagen gelagert. Das Waschpulver nimmt selbstverständlich Wasser auf und der Aspekt des Pulvers sowie auch der Speckles ändern sich entsprechend.

Dauer der Lagerung	Wasseraufnahme
Vor der Lagerung	—
Nach 3 Tagen	6%
Nach 6 Tagen	10%
Nach 10 Tagen	14%

Mit den gelagerten Waschpulverproben wird der in Beispiel 5 beschriebene Einweichtest durchgeführt. Es zeigt sich dabei, dass auch die unter extremen, in der Praxis selten vorkommenden Bedingungen gelagerten Waschpulver dem Gewebe eine egale, bläuliche Weissnuance verleihen und dass keine fleckenartige Anfärbung zu beobachten ist wie beim konventionellen Speckles enthaltenden Vergleichswaschpulver 5b.

## Beispiel 13

Nach der Vorschrift von Beispiel 4a) werden Speckles hergestellt, die aus

12,5 g Citronensäure  
37,5 g NaHCO<sub>3</sub> und  
50 g eines Coupagemittels

sowie der in Beispiel 4a) angegebenen Menge an Wirksubstanz (sulfoniertes Aluminiumphthalocyanin) bestehen. Die verwendeten Coupagemittel sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen. Die erhaltenen Speckles werden wie in Beispiel 5 beschrieben, mit einem Basiswaschpulver vermischt (97 g Waschpulver + jeweils 3 g Speckles). Man erhält so die Waschpulver 13a bis 13e gemäss nachstehender Tabelle 3, worin das in den Speckles enthaltene Coupagemittel angegeben ist.

Tabelle 3

Waschpulver Nr.	Coupagemittel in den Speckles
13a	Natriumchlorid
13b	Natriumtripolyphosphat
13c	Äthylendiamintetraessigsäure (Na-Salz)
13d	Natriumaluminiumsilikat
13e	Polyphosphatgemisch

Mit den Waschpulvern 13a bis 13e wird der in Beispiel 5 beschriebene Einweichtest durchgeführt. Alle 5 getesteten Waschpulver ergeben auf dem Gewebe eine egale, bläuliche Weissnuance und zeigen keine Tendenz zur fleckigen Verfärbung des Gewebes.

Durch die Art und Konzentration des Coupagemittels in den erfindungsgemässen Speckles kann deren Aspekt in gewünschter Weise beeinflusst werden. Die Herstellbarkeit und Beständigkeit der Speckles kann durch die Wahl von geeigneten Coupagemitteln noch zusätzlich positiv beeinflusst werden.

## Beispiel 14

a) 20 Teile Dichlorisocyanurat, 54 Teile Natriumhydrogencarbonat, 25 Teile Citronensäure und 1 Teil äthoxyliertes Nonylphenol (8 Äthylenoxidgruppen) werden in einem Mixer vermischt und anschliessend durch einen Extruder gepresst oder durch ein Sieb gedrückt, dessen Maschenweite der gewünschten Partikelgrösse entspricht. Gegebenenfalls wird durch kurze Trocknung die Restfeuchte so eingestellt, dass kleinere oder grössere Körner oder nadelartige Gebilde resultieren. Die Partikelgrösse beträgt etwa 1,5 mm.

b) Zum Vergleich werden 20 Teile Dichlorisocyanurat, 79 Teile Natriumsulfat und 1 Teil äthoxyliertes Nonylphenol (8 Äthylenoxidgruppen) in der unter a) beschriebenen Weise zu Speckles gleicher Korngrösse verarbeitet.

## Beispiel 15

Die gemäss Beispiel 14 hergestellten Speckles werden einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung trocken zugemischt, und zwar

84 Teile Basiswaschpulver + 16 Teile Speckles gemäss Beispiel 14a) (= Waschpulver 15a)  
84 Teile Basiswaschpulver + 16 Teile Speckles gemäss Beispiel 14b) (= Waschpulver 15b)

Die beiden Waschpulver 15a und 15b werden vergleichend dem in Beispiel 3 beschriebenen Bleichtest unterworfen, wobei die dort angegebenen Testansammlungen als Substrate verwendet werden. Resultat: Waschpulver 15b ergibt weisse Flecken an den Stellen, an denen sich die Speckles abgesetzt hatten (fleckige Ausbleichung), während Waschpulver 15a die Testgewebe egal (praktisch ohne Flecken) bleicht.

## Beispiel 16

a) 25 Teile eines löslichen proteolytischen Enzyms, 51 Teile Natriumhydrogencarbonat, 23 Teile Citronensäure und 1 Teil eines äthoxylierten Nonylphenols (8 Äthylenoxidgruppen) werden in einem Mixer vermischt und anschliessend durch einen Extruder gepresst oder durch ein Sieb gedrückt, dessen Maschenweite der gewünschten Partikelgrösse entspricht. Gegebenenfalls wird durch kurze Trocknung die Restfeuchte so eingestellt, dass kleinere oder grössere Körner oder nadelartige Gebilde resultieren. Die Partikelgrösse beträgt etwa 1,5 mm.



b) Zum Vergleich werden 25 Teile des löslichen proteolytischen Enzyms, 74 Teile Natriumsulfat und 1 Teil eines äthoxylierten Nonylphenols (8 Äthylenoxidgruppen) in der unter a) beschriebenen Weise zu Speckles gleicher Korngrösse verarbeitet.

#### Beispiel 17

Die gemäss Beispiel 16 hergestellten Speckles werden einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung trocken zugemischt, und zwar

98 Teile Basiswaschpulver + 2 Teile Speckles gemäss Beispiel 16a) (= Waschpulver 17a)

98 Teile Basiswaschpulver + 2 Teile Speckles gemäss Beispiel 16b) (= Waschpulver 17b)

Die beiden Waschpulver 17a und 17b werden vergleichend dem in Beispiel 3 beschriebenen Test unterworfen, wobei jedoch als Testgewebe ein mit Blut angeschnitztes Baumwollgewebe (EMPA-Testgewebe Nr. 111) verwendet wird. Ergebnis: Waschpulver 17b ergibt sehr helle Flecken an den Stellen, wo sich die Speckles abgesetzt hatten, während Waschmittel 17a ein deutliches, egal verteiltes Ausbleichen der Anschmutzung bewirkt.

#### Beispiel 18

Zu 33 g Seife aus Behen-Säure, 48 g Natriumhydrogencarbonat und 18 g Citronensäure wird 1 ml einer 10%igen

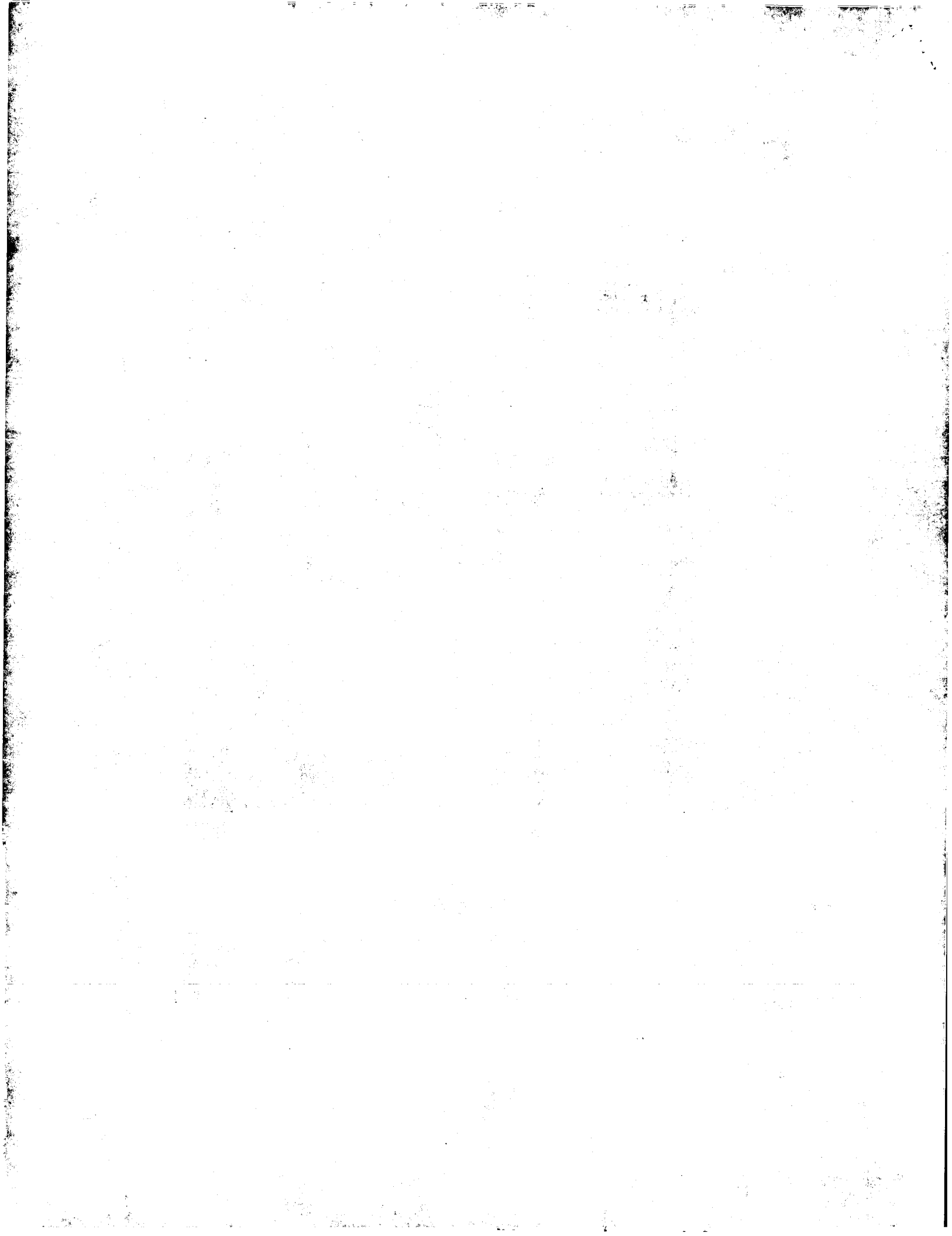
wässrigen Lösung eines sulfonierten Aluminiumphthalocyanins der ungefähren Formel  $\text{AlPcCl}_{ca.1}(\text{SO}_3\text{Na})_{ca.3-4}$  (AlPc = Aluminiumphthalocyaninringsystem) unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird in einem Mixer homogenisiert und durch ein Sieb von ca. 0,8 mm Maschenweite gepresst. Es entstehen somit Körner, die für handelsübliche Speckles repräsentativ sind.

Der Seifenzusatz bewirkt gegenüber den gemäss Beispiel 4 erhaltenen Speckles eine weitere Erhöhung der Lagerbeständigkeit der Speckles, insbesondere bei etwas feuchter Atmosphäre. Ausserdem werden deren mechanische Eigenschaften weiter verbessert und bei deren Herstellung das Extrudieren erleichtert.

15

#### Beispiel 19

Analog Beispiel 5 werden die gemäss Beispiel 18 erhaltenen Speckles einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung zugemischt (= Waschpulver 19a). Hierauf wird mit dem erhaltenen Waschpulver der in Beispiel 5 beschriebene Einweichversuch durchgeführt, wobei jedoch nur so viel Wasser verwendet wird, dass das Gewebe gerade noch eingetaucht werden kann. Unter diesen noch strengeren Bedingungen als in Beispiel 5 beschrieben, ergibt das Waschpulver 5b sehr starke, blaue Anfärbungen, das Waschpulver 5a ganz leichte Anfärbungen. Das Waschpulver 19a ergibt sogar unter diesen erschwerten Einweichbedingungen praktisch keine fleckigen Anfärbungen.



**Swiss Patent Specification CH 659,082**

Application filed: 9.4.1984

Patent granted: 31.12.1986

Patent specification published: 31.12.1986

**CIBA-GEIGY AG, Basel**

**Washing powder additives in the form of speckles**

Washing powder additives in the form of speckles containing

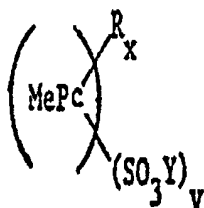
- (a) one or more active agents for bleaching or stain removal and/or substances capable of improving the bleaching action of said agents,
  - (b) one or more water-soluble inorganic carbonates and
  - (c) one or more acids or acid salts that are solids at room temperature,
- and washing powders containing such speckles.

**Patent claims**

1. Washing powder additives in the form of speckles containing
  - (a) one or more active agents for bleaching or stain removal and/or substances capable of improving the bleaching action of said agents,
  - (b) one or more water-soluble inorganic carbonates and
  - (c) one or more acids or acid salts that are solids at room temperature,and washing powders containing such speckles.
2. Washing powder additives according to Claim 1 containing as component (a) percompounds, chlorine-delivering compounds, chlorites, bleach activators, photo-bleaches, enzymes or combinations of several of these substances.
3. Washing powder additives according to any one of Claims 1 and 2 containing as component (a) an inorganic peroxide such as a perborate, percarbonate, persulphate, persilicate, perphosphate or perpolyphosphate, urea peroxide or an organic peracid, a salt or an anhydride thereof, or mixtures of such percompounds.

4. Washing powder additives according to one of Claims 1 to 2 containing as component (a) one or more photoactivators as photobleaches

5. Washing powder additives according to Claim 4 containing as photo-activators water-soluble zinc or aluminium phthalocyanines of formula



wherein MePc is the zinc or aluminium phthalocyanine ring system, Y is hydrogen, an alkali metal or ammonium ion, v is a number between 1 and 4, R is fluorine, chlorine, bromine or iodine, preferably chlorine, and x is a number between 0 and 8.

6. Washing powder additives according to any of Claims 1 to 5 containing as component (b) one or more alkali metal, alkaline earth metal or ammonium carbonates or bicarbonates, preferably sodium carbonate

7. Washing powder additives according to one of Claims 1 to 5 containing as component (c) citric acid, valeric acid, higher monocarboxylic acids, ascorbic acid, adipic acid, fumaric acid, glutaric acid, glutamic acid, succinic acid, malonic acid, maleic acid, mandelic acid, oxalic acid, phthalic acid, stearic acid, tartaric acid, malic acid, glycolic acid or lactic acid or mixtures of such acids, preferably citric acid or malonic acid.

8. Washing powder additives according to one of Claims 1 to 7 additionally containing one or more substances which hold the speckles on or near the surface of the washing or soaking bath during dissolution.

9. Washing powder additives according to Claim 8 containing surfactants in the form of soaps.

10. Washing powder containing from 0.2 to 50% by weight of washing powder additives in the form of speckles according to one of Claims 1 to 9.

----

The present invention relates to washing powder additives in the form of speckles containing active agents and/or assistants for bleaching purposes, and to washing powders containing such speckles.

Washing powders are usually manufactured by drying, in particular by spray-drying, an aqueous suspension ("slurry") containing most of the components of the washing powder. Many components of the finished washing powder cannot however be incorporated in this way for various reasons. They include for example substances that break down in aqueous medium and hence in the washing powder slurry, or that are not heat-stable and cannot be subjected to spray-drying. For commercial reasons, many substances are treated as separate components of a washing powder and are often not spray-dried with the remaining components. Substances that are not usually incorporated via the slurry are for example bleaches of various kinds such as perborate, percarbonate, peracids and other per-compounds, bleach activators, photo-bleaches, enzymes, dyes and the like.

Water or heat-labile substances in either a powder or a coarser particle form can be dry-mixed with the main spray-dried fraction of the washing powder. If these substances are admixed in powder form, the problem is obtaining a homogeneous distribution and preventing demixing during subsequent transport.

For commercial reasons and a variety of technological and/or occupational health reasons, some of the aforesaid additives are not admixed in powder form but in the form of particles that are similar in size to, or larger than, the washing powder particles; these particles, which

are also often a different colour from the washing powder, are usually clearly identifiable therein. These larger particles can take different forms and the form also depends on the manner in which these particles are manufactured. They can be grains, granules, vermiform particles, noodles, needles, briquettes, chips, flakes and similarly shaped objects. All of the above-mentioned particles that are added to washing powders and differ from the washing powder itself by having a different appearance (shape, colour) are referred to in English as speckles. German-speakers have also long used this term to refer to all of these particles. In the interests of simplicity, the expression "speckles" or detergent powder additives in the form of speckles is used herein for particles as described hereabove that can be added to a washing powder.

When washing powders containing speckles of this kind are used, undesirable effects can become evident on the treated washload under certain circumstances. Especially when a washing powder is used to soak washing, the load is often - and in some places virtually always - first immersed in water and the detergent powder then sprinkled over it. The consequence of this procedure is that if the washing powder contains speckles these will be deposited on the washload where they will remain in the same place for a prolonged period of time (because of their particle size and/or composition, speckles generally take longer to dissolve than powder particles). This results in a considerable localised over-concentration of active agents (e.g. bleaches, enzymes, bleach activators and the like) which causes mottling, uneven bleaching, colour removal or discoloration, and even effects that are not immediately apparent, such as fibre damage. These undesirable effects can occur not only with the soaking method described hereabove, but also with various other washing processes.

Attempts have already been made to overcome these disadvantages, especially in the case of speckles that contain dyes. US A 4,097,418 proposes agglomerating a granulated water-soluble hydratable inorganic salt with an anionic surfactant paste that contains the active agent (dye). In GB-A 1,050,127 undesirable staining by dye-containing speckles is prevented simply through the use of a dye whose colour is destroyed in the alkaline wash solution. These two known methods are useful to some degree only for speckles that contain dye.

The aim of the present invention is to provide speckles that do not have the aforementioned disadvantages, that are easy to manufacture and are all-purpose in use, and that are especially useful as washing powder additives containing bleach and similar substances as active agents.

It has been found surprisingly that this aim can be achieved in a simple fashion by manufacturing speckles which in addition to the active agent also contain a mixture that gives rise to the formation of carbon dioxide on contact with water.

The invention therefore relates to washing powder additives in the form of speckles which contain

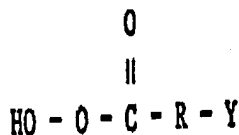
- a) one or more active agents used for bleaching and stain-removal and/or substances capable of improving the bleaching action of the said agents
- b) one or more water-soluble inorganic carbonates and
- c) one or more acids or acid salts that are solids at room temperature.

The concentration of component (a) in preferred speckles in accordance with the invention can be from 0.005 to 90% and in particular from 0.01 to 80% calculated on the weight of the speckles, this concentration being dependent in particular on the nature of component (a).

Component (a) of washing powder additives (speckles) in accordance with the invention is preferably a bleach or a component of a bleaching system, or a mixture thereof. Speckles in accordance with the invention which are of practical importance contain, as component (a), percompounds (peroxy bleaches), bleaches based on chlorine-delivering compounds or chlorites, bleach activators, photo-bleaches (photo-activators), enzymes or combinations of several of these substances.

As percompounds (peroxy bleaches) there can be used inorganic or organic compounds. Examples of inorganic peroxy bleaches are alkali metal perborates, percarbonates, persulphates, persilicates, perphosphates and perpolyphosphates. Of these, sodium and potassium perborate monohydrate and tetrahydrate are preferred.

The organic peroxybleaches are for example urea peroxide or an organic peracid, for example selected from the group having the general formula



wherein R is C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkylene, preferably C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> alkylene or phenylene and Y is hydrogen, nitro, halogen, alkyl, aryl or an anionic group for example of formula COOM, CO-OOM or SO<sub>2</sub>-OM, wherein M is hydrogen or a water-soluble salt-forming cation. Examples of such peracids are monoperphthalic acid, diperterephthalic acid, 4-chlorodiperphthalic acid, m-chloroperbenzoic acid, p-nitroperbenzoic acid, diperisophthalic acid and above all diperdodecanedicarboxylic acid and diperazelaic acid, as well as the water-soluble salts thereof.

If component (a) of speckles in accordance with the invention is a peroxy bleach, it is preferably an inorganic peroxide such as a perborate, percarbonate, persulphate, persilicate, perphosphate or perpolyphosphate, urea peroxide, or an organic per-acid, a salt or anhydride thereof, or a mixture of such per-compounds. Preferably, such peroxy bleaches are used in a concentration of from 10 to 90% by weight and in particular from 40 to 80% by weight, calculated on the weight of the speckles.

Component (a) can also be a bleach activator that is contained in the speckles of the invention. Such bleach activators improve or accelerate the action of peroxy bleaches. They generally contain one or more acyl groups and preferably belong to the class of N-acyl or O-acyl compounds containing an acyl group R-CO-, wherein R is a C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> hydrocarbon group, R preferably containing from 1 to 3 C atoms if it is aliphatic, and preferably up to 8 C atoms if it is aromatic. R can be unsubstituted or it can for example contain C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkoxy, halo, nitro or nitrilo [substituents]. Examples of groups of such bleach activators are described in EP A 3861, pages 14 and 15.



Preferred bleach activators include N,N,N',N'-tetraacetylenediamine, N-acetylimidazole, N-benzoylimidazole, N,N'-dimethylbarbitone, N,N'-diacetyl-5,5'-dimethylhydantoin, N,N,N',N'-tetraacetylglycoluril, p-acetoxybenzenesulphonate (Na salt), p-benzyloxybenzene sulphonate (Na salt), acetylsalicylic acid, chloracetoxysalicylic acid, trimethyl cyanurate, pentaacetylglycol and mixtures thereof.

In particular, the speckles of the invention can contain N,N,N',N'-tetraacetylenediamine, N,N,N',N'-tetraacetylglycoluril or pentaacetylglycol as bleach activators.

Bleach activators are contained in the speckles of the invention preferably in a concentration of from 5 to 80%, in particular from 10 to 50%, calculated on the weight of the speckles.

Speckles in accordance with the invention can also contain as component (a) other bleaches for example chlorites or one or more chlorine-delivering compounds. Such bleaches are preferably present in a concentration of from 5 to 90%, in particular from 30 to 70%, calculated on the weight of the speckles.

As chlorine-delivering compounds there can be used mainly those compounds that are known in the detergent art and release chlorine under the conditions that prevail in the wash. These can be organic compounds, for example dichloroisocyanurate, or inorganic compounds. The chlorites are in particular ammonium (unsubstituted or substituted), alkali metal (e.g. sodium, potassium, lithium) or alkaline earth metal (e.g. calcium, magnesium) chlorites. Sodium chloride is preferred.

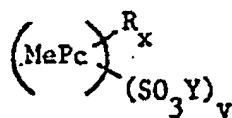
As enzymes that are contained in the speckles of the invention, there can be used in particular enzymes that are conventional for use in detergents and that have a stain-removing and therefore a bleaching activity, for example amylases, proteases, for example alkalases, or lipases. Examples of useful enzymes are given in US A 3,519,570 and 3,533,139. Enzymes can be present in the speckles of the invention preferably in a concentration of from 5 to 90%, and in particular from 20 to 60%, calculated on the weight of the speckles.

Preferred washing powder additives (speckles) in accordance with the invention contain as component (a) one or more photo-activators (photo-bleaches). If photoactivators are contained in the speckles of the invention, their concentration is preferably from 0.005 to 8% and in particular from 0.01 to 0.8%, calculated on the weight of the latter.

As photoactivators there can be used all substances that have a photo-sensitising action or exhibit a photo-dynamic effect. Preferred photactivators are water-soluble phthalocyanines, in particular water-soluble zinc and aluminium phthalocyanines. These phthalocyanines are substituted with water-solubilising groups such as to make them sufficiently water-soluble. The water-solubility is for example at least 0.01 g/l, and advantageously it is from about 0.1 to 20 g/l.

Phthalocyanine compounds that can for example be contained in the speckles of the invention are described in the following publications: US A 3,927,967, US-A 4,094,806, EP-A 3,149, EPA 3,371, EP-A 54,992, US-A-4,166,718, EP-A 47,716, EP-A 81,462. The photo-activators (photobleaches) described in these specifications are incorporated herein by reference and are therefore part of this specification.

Especially preferred photoactivators (photobleaches) that can be contained in the speckles of the invention have the formula



wherein MePc is the zinc or aluminium phthalocyanine ring system, Y is hydrogen, an alkali metal or ammonium ion, v is a number from 1 to 4, R is fluorine, chlorine, bromine, or iodine, preferably chlorine, and x is a number from 0 to 8.

In the case of photoactivators of the above formula that are of particular practical importance, Y is hydrogen or sodium, v is any number between 2.5 and 4, and x is zero or any number between 0.5 and 1.5.

As water-soluble inorganic carbonates (component (b) of the speckles of the invention) there are advantageously used alkali metal, alkaline earth metal (provided water-solubility is sufficient) or ammonium carbonates (basic carbonates) or bicarbonates, preferably sodium carbonate and sodium bicarbonate.

The acid component (c) can be any inorganic or organic acid that is solid and stable at room temperature. As inorganic acids there can be used for example boric acid, as well as acid salts, for example the salts of polybasic acids such as for instance sodium bisulphate. As organic acids there can advantageously be used solid sulphonic acids such as for example sulphamic acid, and more particularly solid carboxylic acids. The latter include for example saturated or unsaturated monocarboxylic acids, dicarboxylic acids, hydroxymono or dicarboxylic acids and other substituted mono or dicarboxylic acids, as well as suitable aromatic carboxylic acids.

Acids that are preferred as component (c) are citric acid, valeric acid and higher monocarboxylic acids, ascorbic acid, adipic acid, fumaric acid, glutaric acid, glutamic acid, succinic acid, malonic acid, maleic acid, mandelic acid, oxalic acid, phthalic acid, stearic acid, tartaric acid, malic acids, glycolic acid and lactic acid, as well as mixtures of these acids. Of these acids, citric acid and malonic acid are especially useful.

In the speckles of the invention, the ratio of components (b) to (c) can vary. The only requirement is that the ratio is such that these two components liberate  $\text{CO}_2$  when the composition is added to the wash solution. The weight ratio between the two components (b) and (c) can for example be from 1:9 to 9:1 and it is preferably from 2:3 to 9:1.

The weight ratio between the sum of components (b) + (c) and component (a) varies greatly depending on the nature of the latter. For example, photobleaches are used in substantially

smaller amounts, calculated on the washing powder weight, than are for example the peroxybleaches. Generally, the ratio (b) + (c):(a) can vary between about 100,000: 1 and 1:10.

The washing powder additives in the form of speckles in accordance with the invention can, in addition to components (a), (b) and (c) also contain fillers, dispersants and/or other components that are conventionally used in speckles and washing powders. Examples of such additional components are surfactants, tripolyphosphate, sodium chloride, sodium sulphate, carboxymethylcellulose, aluminium silicates, nitrilotriacetate, ethylenediaminetetraacetate, high-molecular weight carbohydrates, polyvinylpyrrolidones, polyacrylates, salts of maleic acid/acrylic acid or vinyl ether copolymers or mixtures of such components. These optional components can be contained in the speckles of the invention in a concentration of from 0 to 60% and preferably from 0 to 30%, calculated on the weight of the speckles. As surfactants (or dispersants) there can be used surfactant materials that are conventionally used in detergents. See also the listing further below relating to washing powders in accordance with the invention.

In an especially advantageous embodiment, the washing powder additives of the invention contain, in addition to components (a), (b), and (c) and if desired the aforementioned optional components, one or more substances that keep the speckles of the invention on or near the surface of the washing or soaking bath while the washing powder dissolves. As already stated, the speckles of the invention have the advantage that they dissolve rapidly and that while they are dissolving, CO<sub>2</sub> liberation keeps them on the surface of the washing or soaking solution and away from the washload. The aforementioned effect can be enhanced still further by the addition of substances that promote the tendency of speckles to remain at the surface during the dissolution process. This further reduces the danger of mottling phenomena such as irregular bleaching, decoloration or staining of the washload.

As substances that additionally keep the speckles on the surface of the bath as they dissolve, there are primarily used washing powder additives that preferably have a low specific gravity,

in particular  $\leq 1$ , in order to avoid introducing substances that are detrimental to the washing process.

Advantageously, there can be used as such additives surfactants and water-soluble polymers that satisfy the above-mentioned conditions. Suitable polymers are for example polyvinylpyrrolidones, polyvinyl acetate/polyvinyl alcohol, polyacrylates, maleic acid/acrylic acid or vinyl ether copolymers, carboxymethylcellulose and the like.

Surfactants (surface-active materials) and in particular nonionic and above all anionic surfactants are preferred, however. Especially advantageous are surfactants that are plastifiable, this improving the mechanical properties of the speckles of the invention still further. Examples of surfactants that can be used for the aforesaid purpose can be found herebelow in the list of surface-active materials that can be present in the washing powders of the invention.

It will be understood that many of the aforesaid substances (for example polymers, surfactants) are not used just as an additional "flotation aid" for the speckles but also serve as fillers, dispersants and the like. The definitions for these two groups of additives therefore overlap.

As examples of surfactants that are preferably used as substances that help keep the speckles of the invention at the surface of the wash solution while they dissolve there can be mentioned: soaps, fatty alcohol sulphates, olefin sulphonates, alkylbenzenesulphonates and ethylene oxide adducts of fatty alcohols or alkylphenols, the aforesaid anionic surfactants being preferred. The use of soaps is especially preferred.

The above-mentioned substances (in particular soaps and anionic synthetic surfactants) have the additional advantages of being "plastifiers", thereby facilitating extrusion during the manufacture of the speckles and improving their mechanical properties. A protective effect is also obtained which further improves the storage stability of the speckles, especially in a moist atmosphere.

The aforementioned substances that keep the speckles of the invention on or near the surface of the washing or soaking solution while they dissolve can be present in the speckles for example in an amount of from 5 to 60 and in particular from 10 to 40% calculated on the weight of the latter.

The total amount of optional components (the substances, fillers and dispersants mentioned in the preceding paragraph and other components normally used in speckles) contained in the speckles of the invention can for example be from 0 to 70%, preferably from 0 to 50% and in particular from 0 to 40%, calculated on the weight of the latter. The lower limit (where optional components are present) depends on the effect that is required: it can for example be 0.1%, 1% or 5%.

The speckles of the invention are manufactured in the known manner. Preferably, there are used manufacturing processes in which little or no water is used, in order to avoid the premature liberation of CO<sub>2</sub>. Advantageously, the individual components (components (a) to (c) and if required the optional additives) are intimately mixed together and the resulting mixture is pressed using conventional means into speckle particles having the desired shape, for example through a sieve, a screw press or extruder. A small amount of water or of a non-aqueous liquid for example a surfactant and preferably a nonionic surfactant can also be added to the mixture before pressing in order to furnish firmer particles that do not disintegrate.

The speckles of the invention can also be obtained by agglomeration, ie by adding a small amount of liquid, preferably a liquid surfactant, to the individual components and bringing the particles thereby obtained to the desired size by using a sieve, if necessary after a previous size-reduction step. Components that are wetted with a liquid (see above) can also be dried by a conventional drying process in order to produce granule-like particles (speckles).

In the aforesaid manufacturing processes, the required active agent (bleach, photobleach, enzyme etc) can also be added for example in the form of a solution or dispersion to a

mixture of components (b) and (c) and the resulting mixture processed into the desired speckles by the methods described hereabove. If the active agent is dissolved or dispersed in water, care must be taken to ensure that the amount of water is kept as small as possible in order to avoid the premature liberation of large amounts of CO<sub>2</sub>.

After manufacture, the resulting particles can be separated by means of a screen or similar device into various particles sizes, in order to furnish products having a uniform particle size.

The technology described in Seifen, Öle, Fette, Wachse 97 (1975) 11, 361-364 and in particular page 362, is also especially useful for manufacturing the speckles of the invention, and not just for enzyme-containing speckles but also for all types of speckles in accordance with the invention.

This invention also relates to washing powders that contain the washing powder additives (speckles) of the invention. The speckles can be conventionally admixed and uniformly distributed in any washing powder. Preferred washing powders in accordance with the invention contain from 0.2 to 50% by weight and in particular from 1 to 20% by weight of the speckles of the invention.

In addition to the aforesaid speckles, washing powders in accordance with the invention contain conventional detergent components, such as for example one or more organic detergents and optionally alkaline builder salts and the like.

The washing powders of the invention for example contain known mixtures of detergent actives such as for example soap in the form of chips and powder, synthetics, soluble salts of the sulphonic acid half esters of higher fatty alcohols, higher and/or polyalkyl substituted arylsulphonic acids, the sulphocarboxylic acid esters of medium-chain and higher alcohols, fatty acid acylaminoalkyl or aminoarylglyceryl sulphonates, phosphoric acid esters of fatty alcohols and the like. As builders there can be used for example the alkali metal salts of carboxymethylcellulose, and other "soil redeposition inhibitors", as well as alkali metal silicates, alkali metal carbonates, alkali metal borates, alkali metal perborates, alkali metal

percarbonates, nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, suds-stabilisers such as higher fatty acid alkanolamides. The detergents can also contain for example: antistatic agents, refatting skin-protecting agents such as lanolin, antimicrobials, perfumes and optical brighteners.

For example the washing powders of the invention contain from 0.2 to 50% by weight, preferably from 1 to 20% by weight of the speckles of the invention, from 10 to 50% by weight of an anionic, nonionic, semipolar, ampholytic and/or zwitterionic surfactant material, from 0 to 80% of an alkaline builder salt and optionally other conventional detergent components, for example those mentioned hereabove.

As surfactant substances in the aforesaid washing powders there can also be used for example water-soluble alkylbenzenesulphonates, alkylsulphonates, ethoxylated alkylether sulphates, paraffin sulphonates,  $\alpha$ -olefin sulphonates,  $\alpha$ -sulphocarboxylic acids, their salts and esters, alkylglyceryl ether sulphonates, fatty acid monoglyceride sulphates or sulphonates, alkylphenolpolyethoxy ether sulphates, 2-acyloxyalkane sulphonates,  $\beta$ -alkyloxyalkane sulphonates, soaps, ethoxylated fatty alcohols, alkyl phenols, polypropoxyglycols, polypropoxyethylenediamines, amine oxides, phosphine oxides, sulfoxides, aliphatic secondary and tertiary amines, aliphatic quaternary ammonium, phosphonium, and sulphonium compounds or mixtures of the said substances.

Examples of alkaline builder salts which may be present for example in an amount of from 10 to 60% by weight in the detergent powders of the invention include *inter alia*: water-soluble alkali metal carbonates, borates, phosphates, polyphosphates, bicarbonates and silicates, water-soluble aminopolycarboxylates, phytates, polyphosphonates and carboxylate as well water-insoluble aluminium silicates.

The aforementioned substances (surfactants, builder salts and the like) can also be incorporated as optional components in the speckles of the invention.



Washing powders that contain the speckles of the invention have the considerable advantage that they give rise to very little or none of the aforesaid washload discoloration effects which are caused by localised excessive concentrations of bleaches and photobleaches and other active agents contained in speckles, even when the washing powder is sprinkled direct onto a soaked washload. On contact with the wash solution, components (b) and (c) immediately liberate  $\text{CO}_2$ , thereby guaranteeing the rapid dissolution of the speckles. This means that the active agent (for example bleach) is rapidly dissolved and dispersed in the wash solution and the particles are from the outset prevented from settling on the surface of the washload. In addition, the liberation of  $\text{CO}_2$  means while they are dissolving the speckles are kept on or near the surface of the wash solution and thus away from the washload. This effect is further enhanced by adding certain components (for example surfactants, polymers) to the speckles, thereby giving even better results.

It is highly surprising that speckles in accordance with the invention which liberate  $\text{CO}_2$  on contact with water are suitable for use in washing powders. As is generally known, spray-dried washing powders always contain a certain amount of water, so that the speckles would be expected to liberate  $\text{CO}_2$  in the washing powder itself. However, it was found surprisingly that the claimed speckles are extraordinarily stable in washing powders, even under relatively severe condition, so that they achieve the aim of the invention in an exemplary manner.

The examples following below describe the invention in greater detail. Parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

#### Example 1

a) 50 parts of sodium percarbonate, 35 parts of sodium hydrogencarbonate and 15 parts of citric acid were mixed in a mixer, optionally with the addition of a few drops of nonionic surfactant or with trace amounts thereof being sprayed on, and were then passed through an extruder or pressed through a screen whose mesh size corresponded to that of the desired particle size. Optionally the residual moisture was adjusted by brief drying so that smaller or larger granules or noodles resulted. The particle size was about 1.5 mm.

b) For comparative purposes, 50 parts of sodium percarbonate and 50 parts of sodium sulphate were processed, in the manner described in section (a), into speckles having the same particle size.

When speckles obtained in the manner described in 1a) and 1b) were sprinkled onto water at room temperature, speckles (1b) sank to the bottom of the container where, if not stirred, they dissolved slowly. Speckles (a) however evolved CO<sub>2</sub> which gave rise to immediate dissolution and distribution in the water.

#### Example 2

The speckles obtained in Example 1 were admixed dry, in a ratio of 20 parts speckles to 80 parts powder, into a base washing powder having the composition:

- 15.7% dodecylbenzenesulphonate
- 3.7% fatty alcohol sulphate
- 2.7% cocofatty acid monoethanolamide
- 39.0% sodium tripolyphosphate
- 4.0% sodium silicate
- 2.0% magnesium silicate
- 1.0% carboxymethylcellulose
- 0.5% sodium ethylenediaminetetraacetate
- 6.7% water
- 24.6% sodium sulphate.

Pieces of cotton fabric that had been dyed with 0.2% of commercial grey dye C.I. 36 250 were each placed in a washbowl containing sufficient water at 50 °C to cover the fabric. The washing powder of the above composition was then sprinkled over the washing solution surface in an amount equivalent to 4 g/l of solution. The system was left without stirring for 10 minutes (soaking). Thereafter the fabric pieces were rinsed thoroughly and inspected. Fabric treated with washing powder containing the speckles of Example 1b had slight to very noticeable bleached areas, whereas no deterioration of the dye was observed on fabric treated with washing powder containing the speckles of Example 1a).

The same test was carried out with cotton fabric that had been dyed with other commercial dyes, such as for example red, blue, yellow or brown acid dyes or with red reactive dyes. In every case, the washing powder containing speckles according to Example 1b) resulted in spots that had been bleached with greater or lesser severity, while the washing powder containing the speckles of Example 1a) had not attacked the dye at all.

### Example 3

The test described in Example 3 (*sic*) was repeated but with the dyed cotton articles replaced by fabrics with the following test soilings:

- Fabric stained with red wine (EMPA test fabric 114)
- Fabric stained with tea
- Fabric stained with coffee.

The soaking time after the washing powder had been sprinkled on was 5 minutes. After rinsing, test fabrics treated with the washing powder containing the speckles of Example 1b) had white spots in those areas where the speckles had settled. Fabrics treated with the detergent of the invention containing the speckles of Example 1a) had been uniformly bleached and were virtually spot-free.

### Example 4

a) To 75 g of sodium hydrogencarbonate and 25 g of citric acid there were added, with stirring, 1 ml of a 10% aqueous solution of a sulphonated aluminium phthalocyanine of the approximate formula  $\text{AlPcCl}_{\text{approx.1}}(\text{SO}_3\text{Na})_{\text{approx. 3-4}}$  (AlPc = aluminium phthalocyanine ring system) and 0.5 ml of deionised water. The mixture was homogenised in a mixer and was then dried at 50 °C in a vacuum drying cabinet for 1 hour. The dried product was then passed through a sieve having a mesh size of 800  $\mu\text{m}$ , the fines then being eliminated on a sieve having a mesh size of 315  $\mu\text{m}$ .

b) In the same manner as described in a), speckles were produced which instead of 75 g of sodium hydrogencarbonate + 25 g citric acid contained 100 g sodium tripolyphosphate.

#### Example 5

The speckles obtained in Example 4 were dry mixed with a base washing powder of the composition set out in Example 2, as follows:

97 g base washing powder + 3 g speckles according to Example 4a) (= washing powder 5a)

97 g base washing powder + 3 g speckles according to Example 4b) (= washing powder 5b).

#### Soaking test:

1 litre of water at a temperature of about 35 °C was introduced into a plastic bowl. A 50-g fabric strip folded concertina-fashion was immersed so that the fabric was under about 2.5 cm of water. When the temperature reached about 30 °C, 5 g of the speckle-containing detergent were sprinkled onto the water. After 30 minutes (without stirring), the fabric was kneaded for 5 seconds, gently moved around in the solution, rinsed and dried in the drying cabinet at 60 °C.

Fabric treated with washing powder 5b had strong blue discolorations in those areas where the photobleach-containing speckles had settled. In contrast, with washing powder 5a, no more than a trace of a uniform blue tint was observed, with no discoloured spots.

#### Example 6

Washing powders 5a and 5b prepared in accordance with Example 5 were used for the following washing tests with a test fabric stained with red wine (EMPA test fabric 114):  
Soaking method - same as Example 5, but for only 3 minutes to simulate hand-washing. After soaking, the fabric was rinsed and line-dried with exposure to solar radiation for 5 hours (corresponding to about 300 Langley).

During drying, the fabric pieces were remoistened approximately every 30 minutes by spraying them with water.

The test fabric that had been treated with washing powder 5b has white spots in those places where the photobleach-containing speckles had been deposited, while the washing powder of the invention 5a resulted in an even bleaching of the whole surface of the test fabric.

#### Example 7

a) To 75 g of sodium hydrogencarbonate and 25 g of citric acid there were added, with stirring, 3 ml of a 10% aqueous solution of a sulphonated zinc phthalocyanine of the approximate formula  $\text{ZnPc}(\text{SO}_3\text{Na})_{\text{approx. } 4}$  ( $\text{ZnPc}$  = zinc phthalocyanine ring system). The mixture was homogenised in a mixer and was then dried in the vacuum drying cabinet at 50 °C for 1 hour. Thereafter, the dried product was passed through a sieve with a mesh size of 800  $\mu\text{m}$ , and the fines were eliminated on a further sieve having a mesh size of 315  $\mu\text{m}$ .

b) Speckles were prepared in the same manner as described in a) but with the difference that instead of 75 g of sodium hydrogencarbonate + 25 g of citric acid they contained 100 g of sodium tripolyphosphate.

#### Example 8

Speckles prepared in accordance with Example 7 were dry mixed with a base washing powder having the composition set out in Example 2 as follows:

97 g base washing powder + 3 g of speckles of Example 7a) (= washing powder 8a)

97 g base washing powder + 3 g speckles of Example 7b) (= washing powder 8b).

The soaking test described in Example 5 was also carried out with washing powders 8a and 8b. Washing powder 8b resulted in severe spotty greenish-blue discolorations on the fabric, while washing powder 8a resulted in only a slight and even bluish-white tinge.

#### Example 9

The washing test described in Example 6 was carried out with washing powders 8a and 8b. Washing powder 8b resulted in spotty and uneven bleaching effects in those areas of the test fabric on which the photobleach-containing speckles had settled. The use of washing powder 8a resulted in a test fabric that was evenly-bleached over its entire surface.

#### Example 10

Speckles were prepared according to the method of 4a) but using 25 g of one of the acids listed below in Table 1 instead of 25 g of citric acid. The resulting speckles were mixed with

a base washing powder as described in Example 5 (97 g washing powder + 3 g of speckles). This resulted in washing powders 10a - 10k as set out in Table 1 below which differed from washing powder 5a with regard to the acid contained in the speckles.

Table 1

Washing powder No	Acid in speckles (25 g/100 g speckles)
10a	Ascorbic acid
10b	Adipic acid
10c	Succinic acid
10d	Glutamic acid
10e	Maleic acid
10f	Malonic acid
10g	Mandelic acid
10h	Oxalic acid
10i	Phthalic acid
10j	Stearic acid
10k	Tartaric acid

The soaking and washing tests described in Examples 5 and 6 were carried out with washing powders 10a to 10k. While the comparative detergent 5b resulted in spotty discolorations (soaking test according to Example 5) and spotty bleaching effects (washing test according to Example 6), washing powders 10a to 10k of the invention resulted in a uniform bluish white hue (soaking test according to Example 5) and in a uniform bleaching of the test fabric used (washing test according to Example 6).

#### Example 11

Speckles were prepared using the method of Example 4a but with the difference that the ratio of sodium hydrogencarbonate to citric acid was varied. This ratio is shown in Table 2 following herebelow. The resulting speckles were mixed with a base washing powder as described in Example 5 (97 g of washing powder + 3 g of speckles). This resulted in washing powders 11a to 11f as set out in the following Table 2 which differed from washing powder 5a in the sodium hydrogencarbonate : citric acid ratio of the speckles.

Table 2

Washing powder No.	Contained in speckles	
	NaHCO <sub>3</sub>	Citric acid
11a	90 g	10 g
11b	80 g	20 g
11c	70 g	30 g
11d	50 g	50 g
11e	30 g	70 g
11f	10g	90 g

The soaking and washing tests described in Examples 5 and 6 were carried out with washing powders 11a to 11f. While the comparative washing powder 5b resulted in spotty discolorations (soaking test according to Example 5) and spotty bleaching effects (washing test according to Example 6), washing powders 11a to 11f in accordance with the invention resulted in a uniform bluish white hue (soaking test according to Example 5) and in a uniform bleaching of the test fabric (washing test according to Example 6).

#### Example 12

The washing powder 5a obtained according to Example 5 was subjected to a storage test under extreme conditions. The washing powder was stored in an open cardboard container at 35 °C and 90% RH for 10 days. The washing powder absorbed water and the appearance of the powder, and that of the speckles, changed accordingly.

Duration of storage	Water uptake
Before storage	-
After 3 days	6%
After 6 days	10%
After 10 days	14%

The soaking test described in Example 5 was carried out with the stored washing powder samples. It was found that the powder, which had been stored under extreme conditions that rarely occur in practice, gave the fabric a uniform bluish-white hue, and that no spotty discoloration was observed, unlike the results for comparative washing powder 5b containing conventional speckles.

### Example 13

Speckles were prepared by the method of Example 4a), containing

12.5 g of citric acid

37.5 g of  $\text{NaHCO}_3$  and

50 g of a reduction agent

as well as the quantity of active agent (sulphonated aluminium phthalocyanine) given in Example 4a). The reduction agents used are set out in Table 3 below. The speckles thereby obtained were mixed, as described in Example 5, with a base washing powder (97 g of washing powder + 3 g of speckles). This gave washing powders 13a to 13e as shown in Table 3, below which shows which reduction agent was contained in the speckles.

Table 3

Washing powder No	Reduction agent contained in speckles
13a	Sodium chloride
13b	Sodium tripolyphosphate
13c	Ethylenediaminetetraacetic acid (Na salt)
13d	Sodium aluminium silicate
13e	Polyphosphate mixture

The soaking test described in Example 5 was carried out with washing powders 13a to 13e. All five tested washing powders gave a uniform bluish-white hue on the fabric and there was no tendency towards a patchy discoloration of the fabric.

The type and concentration of reduction agent in the speckles of the invention can be used to alter their appearance in a desirable way. The selection of reduction agents can also have a positive effect on the manufacture and durability of the speckles.

### Example 14

a) 20 parts of dichloroisocyanurate, 54 parts of sodium hydrogencarbonate, 25 parts citric acid and 1 part ethoxylated nonylphenol (8 EO groups) were mixed in a mixer and then passed through an extruder or through a sieve having a mesh size corresponding to the desired



particle size. Optionally, the residual moisture was adjusted by drying to give smaller or larger granules or noodles. The particle size was about 1.5 mm.

b) For comparison, 20 parts of dichloroisocyanurate, 79 parts sodium sulphate and 1 part ethoxylated nonylphenol (8 EO groups) were processed in the manner described in a) into speckles of the same particle size.

#### Example 15

The speckles obtained in accordance with Example 14 were dry mixed with a base washing powder having the composition described in Example 2, namely

84 part of base washing powder + 16 parts of speckles according to Example 14a) (= washing powder 15a)

84 parts of base washing powder + 16 parts speckles according to Example 14b) (= washing powder 15b).

Both washing powders 15a and 15b were subjected to the bleaching test described in Example 3, the test soils described in the said Example being used as substrates.

Result: washing powder 15b produced white patches in those areas in which the speckles had settled (spot bleaching), while washing powder 15a bleached the test fabric uniformly (virtually without any spots or patches).

#### Example 16

a) 25 parts of a soluble proteolytic enzyme, 51 parts sodium hydrogencarbonate, 23 parts of citric acid and 1 part of an ethoxylated nonylphenol (8 EO groups) were mixed in a mixer and then pressed through an extruder or a sieve whose mesh size corresponded to the desired particle size. Optionally, the residual moisture was adjusted by a brief period of drying such that fairly small or fairly large granules or noodles were obtained. The particle size was about 1.5 mm.

b) For comparison, 25 parts of the soluble proteolytic enzyme, 74 parts of sodium sulphate and 1 part of an ethoxylated nonylphenol (8 EO groups) were processed in the manner described in a) into speckles of the same particle size.

#### Example 17

The speckles that were manufactured in accordance with Example 16 were dry mixed with a base washing powder in accordance with Example 2, as follows:

98 parts of base washing powder + 2 parts speckles according to Example 16a) (= washing powder 17a)

98 parts of base washing powder + 2 parts of speckles according to Example 16b) (= washing powder 17b).

Both washing powders 17a and 17b were subjected comparatively to the test described in Example 3; the test fabric was a blood-stained cotton fabric (EMPA test fabric 111). Result: washing powder 17b produced pronounced pale spots in those areas in which the speckles had settled, while detergent 17a produces a marked and uniform bleaching of the soiling.

#### Example 18

To 33 g of soap (behenic acid), 48 g of sodium hydrogencarbonate and 18 g of citric acid there was added, with stirring, 1 ml of a 10% aqueous solution of a sulphonated aluminium phthalocyanine of the approximate formula  $\text{AlPcCl}_{\text{approx.1}}(\text{SO}_3\text{Na})_{\text{approx. 3-4}}$ . (AlPc = aluminium phthalocyanine ring system). The mixture was homogenised in a mixer and was pressed through a sieve having a mesh size of about 0.8 mm. This resulted in granules that were representative of commercial speckles.

The addition of soap further improved the storage stability of the speckles by comparison with speckles obtained according to Example 4, especially in a moist atmosphere. Apart from that, the mechanical properties of the speckles were also improved and extrusion during their manufacture was made easier.

#### Example 19

As in Example 5, speckles obtained in accordance with Example 18 were mixed with a base washing powder of the composition given in Example 2 (= washing powder 19a). The soaking test of Example 5 was carried out with the resulting washing powder, but using only sufficient water to just cover the fabric. Under these conditions, which are even more stringent than those of Example 5, washing powder 5b resulted in very marked blue discolorations, and washing powder 5a in very slight discoloration. Washing powder 19a gave practically no spotty or patchy discoloration even under these severe soaking conditions.

----

